

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 749 748 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

27.12.1996 Bulletin 1996/52

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **A61K 7/13**

(21) Numéro de dépôt: 96401216.5

(22) Date de dépôt: 06.06.1996

(84) Etats contractants désignés:  
**DE ES FR GB IT**

(30) Priorité: 21.06.1995 FR 9507433

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
75008 Paris (FR)

(72) Inventeur: **Samain, Henri**  
91570 Bievres (FR)

(74) Mandataire: **Andral, Christophe André Louis**  
**L'OREAL**  
Centre de Recherche Charles Zviak  
Département Propriété Industrielle  
90, rue du Général Roguet  
92583 Clichy Cedex (FR)

(54) **Compositions pour la teinture des fibres kératiniques comprenant un ortho-diamino pyrazole et un sel de manganèse, procédé de teinture mettant en oeuvre ces compositions**

(57) La présente invention a pour objet des compositions pour la teinture des fibres kératiniques comprenant un ortho-diamino pyrazole et un sel de manganèse

ainsi qu'un procédé de teinture mettant en oeuvre ces compositions, sans autre agent oxydant que l'oxygène de l'air.

**EP 0 749 748 A1**

## Description

L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, en mélange ou de manière séparée, un ortho-diamino pyrazole et un sel de manganèse, ainsi qu'un procédé de teinture mettant en oeuvre ces compositions, la révélation de la coloration étant réalisée sans autre agent oxydant que l'oxygène de l'air.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation appropriés, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des agents oxydants convenables, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Les colorants d'oxydation (bases d'oxydation et coupleurs), utilisés pour la coloration permanente des fibres kératiniques sont généralement révélés à l'aide d'agents oxydants tels que l'eau oxygénée. Ce type de révélation permet certes d'obtenir des colorations puissantes, mais il n'est pas sans conséquence vis à vis des fibres kératiniques qui subissent inévitablement une décoloration accompagnée en outre d'une dégradation de la fibre.

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet EP-A-375 977, d'utiliser certains dérivés d'or-

tho-diamino pyrazoles, à savoir plus précisément des dérivés de 3,4- ou de 4,5-diamino pyrazoles tels que par exemple le 4,5-diamino pyrazole, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques dans des nuances rouges. Toutefois, le procédé de teinture décrit dans cette demande de brevet met en oeuvre un agent oxydant tel que par exemple l'eau oxygénée, de sorte qu'une coloration puissante ne peut être atteinte sans que la fibre kératinique ne soit altérée et décolorée.

Certes, il est connu que certains diamino pyrazoles, de structure très particulière, tels que ceux décrits dans les demandes de brevets DE-A-4 234 886 et DE-A-4 234 887 peuvent être révélés sans agent oxydant autre que l'oxygène de l'air, conduisant ainsi à des colorations n'altérant pas les fibres kératiniques.

Toutefois, dans le cas particulier des ortho-diamino pyrazoles qui ne peuvent pas être révélés avec le seul oxygène de l'air, comme dans celui, plus général, de la plupart des autres bases d'oxydation telles que par exemple l'ortho-diamino benzène, il n'est malheureusement pas possible d'obtenir une coloration satisfaisante sur cheveux lorsqu'on met en oeuvre un procédé de teinture ne faisant appel qu'à l'oxygène de l'air comme agent de révélation de la coloration.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que les sels de manganèse permettent, et ceci sans avoir à mettre en oeuvre un agent oxydant autre que l'oxygène de l'air, de révéler de façon efficace les ortho-diamino pyrazoles qui ne peuvent habituellement être révélés à l'air.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

La présente invention a donc pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins un ortho-diamino pyrazole et / ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide, incapable d'être révélé efficacement par le seul oxygène de l'air,
- et au moins un sel de manganèse.

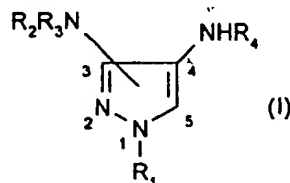
Dans les compositions selon l'invention, l'ortho-diamino pyrazole et le sel de manganèse peuvent se présenter sous la forme d'un mélange ou, au contraire, être conditionnés sous forme séparée.

La composition tinctoriale conforme à l'invention n'a pas besoin d'être mélangée au moment de l'emploi avec un agent oxydant classique tel que l'eau oxygénée ; elle conduit en outre à des colorations rapides, puissantes et tenaces, sans entraîner une décoloration ou une altération des fibres kératiniques.

Par ortho-diamino pyrazole incapable d'être révélé efficacement par le seul oxygène de l'air, on entend tout ortho-diamino pyrazole ne conduisant à aucune colora-

tion satisfaisante des fibres kératiniques lorsqu'il est ré-  
vélé uniquement par l'oxygène de l'air.

Les ortho-diamino pyrazoles incapables d'être ré-  
vélés efficacement par le seul oxygène de l'air sont ainsi  
de préférence choisis parmi les composés de formule  
(I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent  
un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
monohydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, benzyle ou phényle,
- R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical  
alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou monohydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,

le groupement amino NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> occupant soit la position  
3, soit la position 5.

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on  
peut plus particulièrement citer le 4,5-diamino pyrazole,  
le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diami-  
no pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, et leurs sels d'ad-  
dition avec un acide.

Le 4,5-diamino pyrazole et ses sels d'addition avec  
un acide sont particulièrement préférés.

Les sels de manganèse pouvant être utilisés dans  
la composition tinctoriale conforme à l'invention n'ont  
pas d'activité oxydante propre et dans ces sels, le man-  
ganèse présente de préférence un degré d'oxydation  
égal à 2 ou à 3. On peut bien entendu utiliser un ou plu-  
sieurs sels de manganèse.

Ils sont de préférence choisis parmi le diacétate de  
manganèse et ses hydrates tels que par exemple le dia-  
cétate de manganèse tétrahydrate, le dichlorure de  
manganèse et ses hydrates, les sulfates de manganè-  
se, les carbonates de manganèse, les dihydrogénocar-  
bonates de manganèse, l'acétylacétonate de manganè-  
se, le triacétate de manganèse et ses hydrates et le tri-  
chlorure de manganèse.

Le diacétate de manganèse tétrahydrate est parti-  
culièrement préféré.

Selon l'invention, le ou les sels de manganèse sont  
de préférence présents à une concentration comprise  
entre 0,002 et 5 % en poids environ d'équivalents métal  
par rapport au poids total de la composition tinctoriale.  
Encore plus préférentiellement, cette concentration est  
comprise entre 0,005 et 0,5 % en poids environ d'équi-  
valents métal par rapport au poids total de la composi-  
tion tinctoriale.

Les ortho-diamino pyrazoles conformes à l'inven-

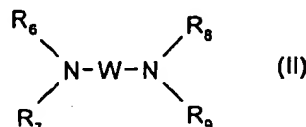
tion t / ou le ou leurs sels d'addition avec un acide re-  
présentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids  
environ du poids total de la composition tinctoriale, et  
encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids  
environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est  
généralement constitué par de l'eau ou par un mélange  
d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubili-  
ser les composés qui ne seraient pas suffisamment so-  
lubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut  
par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels  
que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et  
éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propy-  
lèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le  
monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylène-  
glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool  
benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogu-  
es et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des pro-  
portions de préférence comprises entre 1 et 40 % en  
poids environ par rapport au poids total de la composi-  
tion tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre  
5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'in-  
vention est généralement supérieur ou égal à 7, et de  
préférence compris entre 9 et 12 environ. Il peut être  
ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents alcalini-  
sants ou éventuellement acidifiants habituellement uti-  
lisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre  
d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les  
alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolami-  
nes ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium  
ou de potassium et les composés de formule (II)  
suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement  
substitué par un groupement hydroxyle ou un radical  
alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, identiques ou diffé-  
rents, représentent un atome d'hydrogène, un radical  
alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre  
d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme  
l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide  
sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acé-  
tique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique,  
les acides sulfoniques.

La composition tinctoriale conforme à l'invention  
peut également renfermer au moins un coupleur et/ou  
au moins un colorant direct, notamment pour modifier  
les nuances ou les enrichir en reflets.

Les coupleurs utilisables dans la composition tinctoriale mise en oeuvre dans le procédé conforme à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl) amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphтол, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

Les sels d'addition avec un acide du ou des ortho-diamino pyrazoles conformes à l'invention et/ou des coupleurs utilisables dans la composition tinctoriale conforme à l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, de shampooings ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Les compositions tinctoriales sont de préférence préparées sous gaz inerte tel que l'argon et conditionnées à l'abri de l'air de façon à éviter toute oxydation prématurée des ortho-diamino pyrazoles conformes à l'invention.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme une composition A contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un ortho-diamino pyrazole incapable d'être révélé efficacement par le seul oxygène de l'air et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide et un second compartiment renferme une composition B contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un sel de manganèse tel que défini précédemment. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, la révélation de la coloration étant effectuée à l'air et de préférence sans autre agent oxydant que l'oxygène de l'air.

Selon une forme de réalisation préférée du procédé de teinture conforme à l'invention, la composition tinctoriale est appliquée sur les fibres kératiniques avec un temps de pose variant de préférence entre 30 secondes et 40 minutes, après quoi les fibres sont rincées, éventuellement lavées au shampooing puis séchées.

Lorsque la composition tinctoriale conforme à l'invention se présente sous la forme d'un kit de teinture à plusieurs compartiments, le procédé conforme à l'invention comporte alors une étape préliminaire consistant à mélanger, au moment de l'emploi, les composants A et B définis ci-dessus, le mélange obtenu étant ensuite appliqué sur les fibres kératiniques selon les conditions définies précédemment.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

## EXEMPLES

### EXEMPLE 1 COMPARATIF

On a préparé les compositions tinctoriales 1A, 1B, 1C et 1D suivantes :

Composition 1A ne faisant pas partie de l'invention :

- Dichlorhydrate de 4,5-diamino pyrazole 0,382 g

- Dichlorhydrate de 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl-  
loxy) benzène 0,482 g
- Alcool éthylique 10 g
- Monoéthanolamine 5 g
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

pH = 10,5

Composition 1B faisant partie de l'invention :

- Dichlorhydrate de 4,5-diamino pyrazole 0,382 g
- Dichlorhydrate de 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl-  
loxy) benzène 0,482 g
- Diacétate de manganèse, tétrahydrate 0,1 g
- Alcool éthylique 10 g
- Monoéthanolamine 5 g
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

pH = 10,5

Composition 1C ne faisant pas partie de l'invention :

- Ortho-diamino benzène 0,218 g
- Dichlorhydrate de 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl-  
loxy) benzène 0,482 g
- Alcool éthylique 10 g
- Monoéthanolamine 5 g
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

pH = 10,5

Composition 1D ne faisant pas partie de l'invention :

- Ortho-diamino benzène 0,218 g
- Dichlorhydrate de 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl-  
loxy) benzène 0,482 g
- Diacétate de manganèse, tétrahydrate 0,1 g
- Alcool éthylique 10 g
- Monoéthanolamine 5 g
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

pH = 10,5

Les compositions 1A, 1B, 1C et 1D ont été préparées sous argon.

Chaque composition 1A, 1B, 1C et 1D a été appliquée sur des mèches de cheveux secs gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

La mèche ayant subi l'application de la composition 1A ne faisant pas partie de l'invention (car ne contenant pas de sel de manganèse) ne présentait aucune coloration alors que la mèche ayant subi l'application de la composition 1B conforme à l'invention (car contenant un sel de manganèse) a été teinte dans une nuance violette intense.

D'autre part les mèches ayant subi l'application des compositions 1C ou 1D ne faisant pas partie de l'inven-

tion car contenant de l'ortho-diamino benzène et non un ortho-diamino pyrazole conforme à l'invention, n'ont conduit à aucune coloration, en présence ou en absence de sel de manganèse.

EXEMPLE 2

On a préparé, sous argon, un shampoing, conforme à l'invention, de composition suivante :

- Dichlorhydrate de 4,5-diamino pyrazole 0,382 g
- Dichlorhydrate de 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl-  
loxy) benzène 0,482 g
- Diacétate de manganèse, tétrahydrate 0,1 g
- Laurylsulfate de sodium 1,5 g
- Monoéthanolamine 3 g
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

pH = 10

Ce shampoing a été appliqué et émulsionné pendant 2 minutes sur des cheveux humides gris naturels à 90 % de blancs. Après rinçage et séchage, les cheveux présentaient une couleur rose.

EXEMPLE 3

On a préparé, sous argon, la composition tinctoriale conforme à l'invention suivante :

- Dichlorhydrate de 4,5-diamino pyrazole 0,382 g
- 4-hydroxyindole 0,266 g
- Diacétate de manganèse, tétrahydrate 0,1 g
- Alcool éthylique 10 g
- Monoéthanolamine 5 g
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

pH = 10,5

Cette composition a été appliquée sur des cheveux gris permanentés à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés au shampoing puis séchés.

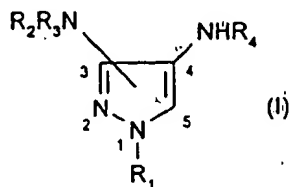
Les mèches de cheveux ont été teintées dans une nuance violet intense.

Revendications

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins un ortho-diamino pyrazole et / ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide, incapable d'être révélé efficacement par le sel d'oxygène de l'air,
- et au moins un sel de manganèse.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les ortho-diamino pyrazoles sont choisis parmi les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- $R_1, R_2$  et  $R_4$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , benzyle ou phényle,
- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou monohydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ .

le groupement amino  $NR_2R_3$  occupant soit la position 3, soit la position 5.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les ortho-diamino pyrazoles sont choisis parmi le 4,5-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait qu'elle contient du 4,5-diamino pyrazole et / ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le manganèse présente un degré d'oxydation égal à 2 ou à 3.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les sels de manganèse sont choisis parmi le diacétate de manganèse tétrahydrate, le dichlorure de manganèse et ses hydrates, les sulfates de manganèse, les carbonates de manganèse, les dihydrogénocarbonates de manganèse, l'acétylacétate de manganèse, le triacétate de manganèse et ses hydrates et le trichlorure de manganèse.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les sels de manganèse sont présents à une con-

centration comprise entre 0,002 et 5 % en poids d'équivalents métal par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le ou les sels de manganèse sont présents à une concentration comprise entre 0,005 et 0,5 % en poids d'équivalents métal par rapport au poids total de la composition tinctoriale.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les ortho-diamino pyrazoles et / ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les ortho-diamino pyrazoles et / ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en  $C_1-C_4$ , le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH supérieur ou égal à 7.
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 9 et 12.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct.
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que lesdits sels d'addition avec un acide du ou des ortho-diamino pyrazoles et/ou des coupleurs sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates,

les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

17. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur ces fibres une composition tinctoriale telle définie à l'une quelconque des revendications 1 à 16, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, la révélation de la coloration étant effectuée à l'air sans autre agent oxydant que l'oxygène de l'air. 5 10
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que la composition tinctoriale est appliquée sur les fibres kératiniques avec une temps de pose variant entre 30 secondes et 40 minutes. 15
19. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme une composition A contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un ortho-diamino pyrazole incapable d'être révéillé efficacement par le seul oxygène de l'air et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide et un second compartiment renferme une composition B contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un sel de manganèse tel que défini à l'une quelconque des revendications 5 ou 6. 20 25 30

35

40

45

50

55





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 96 40 1216

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 375 977 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) * le document en entier *	1-19	A61K7/13
A	FR-A-2 090 272 (THE MENNEN COMPANY) * le document en entier *	1-19	
A	DE-A-42 34 887 (H. NEUNHOEFFER) * le document en entier *	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>8 Octobre 1996</b>	Examinateur <b>Sierra Gonzalez, M</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.92 (P04.032)